

DEKOMPOSISI TERMAL AMMONIUM DIURANAT, URANIL NITRAT HEKSAHIDRAT DAN URANIL PEROKSIDA

Tri Yulianto, Etty Mutiara

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir, BATAN
Kawasan Puspiptek Serpong
e-mail: yulianto@batan.go.id
(Diterima 28-7-2011, disetujui 27-9 -2011)

ABSTRAK.

DEKOMPOSISI TERMAL AMMONIUM DIURANAT, URANIL NITRAT HEKSAHIDRAT DAN URANIL PEROKSIDA. Telah dilakukan penelitian perilaku tiga macam serbuk awal selama proses dekomposisi termal dalam media pemanas gas nitrogen, udara dan gas hidrogen. Pengamatan perilaku tersebut dilakukan terhadap tiga macam serbuk hasil pengendapan uranil nitrat yaitu serbuk Ammonium Diuranat (ADU), serbuk Uranil Nitrat Heksahidrat (UNH) dan serbuk Uranil Peroksida (UPO). Hal ini bertujuan untuk memperoleh dasar dalam pemilihan suhu dan media gas pemanas yang memberikan serbuk hasil dekomposisi dengan kualitas yang memenuhi syarat dengan proses dekomposisi termal yang dapat dilakukan pada suhu yang lebih rendah dan waktu lebih singkat. Dengan demikian biaya penyiapan serbuk UO_2 dapat ditekan. Sebelum dilakukan proses dekomposisi termal, ketiga serbuk awal tersebut dikarakterisasi untuk mengetahui struktur kristal masing-masing. Penelitian ini dilakukan menggunakan peralatan *thermogravimetric – differential thermal analysis* (TG-DTA) dengan pemanasan sampai suhu 800°C dan laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$. Hasil pengamatan berupa kurva TG-DTA masing-masing serbuk. Analisis struktur serbuk hasil dekomposisi termal dilakukan menggunakan XRD (*X-Ray Diffractometer*) dengan *Cu-Ka radiation*. Selain analisis struktur, dilakukan juga pengukuran luas permukaan spesifik serbuk dengan metode BET untuk serbuk hasil dekomposisi dalam media gas hidrogen yang telah dipanaskan sampai 800°C . Berdasarkan olahan data hasil pengamatan dapat disimpulkan bahwa proses dekomposisi termal ketiga serbuk awal dapat berlangsung lebih cepat apabila dilangsungkan dalam media pemanas gas H_2 . Hasil analisis kurva TG-DTA dan hasil uji XRD menunjukkan bahwa serbuk awal yang mempunyai keaktifan paling tinggi adalah serbuk UNH ditandai dengan tahapan-tahapan proses dekomposisi yang berlangsung pada suhu lebih rendah dibanding serbuk lainnya.

Kata kunci: dekomposisi termal, ammonium diuranat, uranil nitrat heksahidrat, uranil peroksida, kurva TG-DTA, gas hidrogen, luas muka.

ABSTRACT

THERMAL DECOMPOSITION OF AMMONIUM DIURANATE, URANYL NITRATE HEXAHYDRATE, AND URANYL PEROXIDE. *The behaviors of three types of starting powder had been investigated during their thermal decomposition processes in nitrogen, air, and hydrogen. The powder types were the products of uranyl nitrate precipitation, i.e. ADU (ammonium diuranate), UNH (uranyl nitrate hexahydrate), and UPO (uranyl peroxide). The objective of the investigation was to find out the best atmosphere that would result in good quality powder in a thermal decomposition process with the lowest temperature and the shortest period of time in order to reduce the cost of UO₂ powder preparation. Before the thermal decomposition process was initiated, all powder types were characterized for their crystal structures. The investigation was conducted by TG-DTA instrument at temperature up to 800°C and the heating rate of 10 °C/minute. The crystal structures were identified by X-Ray Diffractometer with Cu-Ka radiation. The specific surface area of the powder was also observed using BET method, especially for the powder that underwent the process in hydrogen heated up to 800 °C. The Results showed that the process took place faster in hydrogen, and UNH required lower thermal decomposition temperature in relations with other types of powder.*

Free Terms: thermal decomposition, ammonium diuranate, uranyl nitrate hexahydrate, uranyl peroxide, TG-DTA curve, hydrogen gas, surface area.

I. PENDAHULUAN

Serbuk uranium oksida yang digunakan sebagai bahan bakar reaktor daya harus memenuhi beberapa persyaratan seperti mempunyai luas muka serbuk; bentuk, ukuran butir dan distribusi ukuran butir tertentu yang merupakan persyaratan turunan dari yang tertera dalam ASTM C753-04(2009)^[1]. Salah satu persyaratan tersebut adalah luas muka serbuk yang baik dengan kisaran 6 ± 4 m²/g. Persyaratan ini erat hubungannya dengan perilaku serbuk selama proses fabrikasi menjadi pelet UO₂ seperti sifat mampu kompak dan mampu sinter serbuk tersebut. Sedangkan sifat serbuk itu sendiri dipengaruhi oleh proses preparasi dan perlakuan panas yang dialaminya. Agar persyaratan itu dapat dipenuhi oleh serbuk UO₂ yang akan digunakan maka perlu dipahami faktor-faktor yang berpengaruh pada tahapan-tahapan proses penyiapan serbuk tersebut.

Serbuk UO₂ umumnya disiapkan melalui pengendapan uranyl nitrat menggunakan pereaksi tertentu, dilanjutkan dengan pemanasan atau proses dekomposisi termal serbuk hasil pengendapan tersebut dalam suatu media gas.

Pada karya tulis ini serbuk hasil pengendapan uranil nitrat dengan suatu pereaksi tertentu disebut serbuk awal, sebagai contohnya adalah serbuk jalur ADU. Pada proses dekomposisi termal akan terjadi serangkaian reaksi peruraian dan kristalisasi serbuk awal sehingga diperoleh serbuk UO_3 dan U_3O_8 yang dapat diproses lanjut menjadi uranium metal atau uranium keramik UO_2 ^[2].

Pada umumnya proses dekomposisi termal serbuk awal tersebut berlangsung dalam beberapa tahap^[3,4,5]. Proses ini diawali dengan tahapan proses dehidrasi molekul air yang terserap dan eliminasi air penyusun kristal yang berlangsung mulai dari awal pemanasan hingga dicapai suhu sekitar 200°C. Jumlah tahapan proses yang terjadi dan rentang suhu setiap tahapan proses selama dekomposisi termal tergantung pada karakteristik serbuk awal dan media gas pemanas yang digunakan^[4,6]. Pada proses dekomposisi termal serbuk ammonium uranat, tahap proses setelah dehidrasi dan eliminasi molekul air adalah pelepasan sebagian komponen penyusun serbuk seperti NH_3 dan atom O diikuti dengan proses pembentukan oksida amorph. Pada tahap kedua ini proses eliminasi air masih terus berlangsung. Untuk dekomposisi Ammonium Uranat (AU) dalam media udara, pelepasan nitrat dan sisa amoniak terjadi dengan puncak eksotermis pada rentang suhu 220°C–500 °C. Proses eliminasi amoniak sudah dimulai sebelum proses eliminasi air berakhir^[2]. Setelah sebagian besar air yang terkandung dalam serbuk menguap dan komponen penyusun serbuk terurai, akan terjadi proses kristalisasi serbuk amorph dan *self-reduction* hingga terbentuk produk akhir proses dekomposisi termal. Proses dekomposisi umumnya dilakukan hingga dicapai suhu sekitar 800°C dalam media gas akhir H_2 untuk memperoleh serbuk UO_2 ^[7]. Untuk serbuk AUC, senyawa akhir hasil dekomposisi termal yang stabil pada suhu tinggi adalah U_3O_8 dalam semua media gas kecuali H_2 ^[7].

Beberapa penelitian membuktikan bahwa sifat-sifat serbuk UO_2 dapat diset atau diatur pada saat proses dekomposisi termal. Produk akhir proses dekomposisi serbuk awal, tidak hanya tergantung pada karakteristik serbuk awal, tetapi ditentukan juga oleh suhu proses, media gas pemanas dan tekanan parsial oksigen dalam media gas pemanas^[4,7]. Faktor di atas berpengaruh pada kemudahan keberlangsungan suatu tahapan proses dan pencapaian kualitas serbuk tertentu. Salah satu karakteristik serbuk awal tersebut adalah tingkat keaktifan serbuk yang menggambarkan energi ikat (kekuatan ikatan) antar penyusun serbuk dalam suatu struktur kristal. Tingkat keaktifan serbuk akan menentukan suhu dan lama tiap tahapan proses serta rangkaian reaksi yang terjadi selama proses dekomposisi^[2]. Serbuk awal dengan tingkat keaktifan

tinggi ditandai dengan suhu tahapan proses dekomposisi yang lebih rendah dibanding serbuk lainnya dalam suatu media gas yang sama^[2].

Pada penelitian ini dilakukan pengamatan terhadap tiga serbuk awal hasil pengendapan larutan uranil nitrat yaitu ammonium diuranat (ADU), uranil nitrat heksahidrat (UNH) dan uranil peroksida (UPO). Prilaku ketiga serbuk awal selama proses dekomposisi termal dalam rentang suhu 25°C -800 °C dalam media gas N₂, udara dan H₂ diamati menggunakan peralatan *thermogravimetric–differential thermal analysis* (TG-DTA) dan analisis struktur hasil dekomposisi dilakukan menggunakan XRD (*X-Ray Diffractometer*). Penggunaan suhu sampai 800 °C dimaksudkan agar diperoleh gambaran rangkaian tahapan proses dan suhu saat tahapan proses tersebut berlangsung serta struktur hasil dekomposisinya. Sedangkan pemilihan media gas yang digunakan dimaksudkan agar diketahui pengaruh media gas dalam kemudahan berlangsungnya rangkaian tahapan proses dekomposisi. Penggunaan media gas pereduksi merupakan upaya agar diperoleh produk akhir berupa serbuk UO₂. Fenomena yang terjadi selama proses dekomposisi termal beberapa serbuk awal dalam media gas tertentu perlu dipelajari dalam rangka melengkapi data tentang proses penyiapan serbuk UO₂ dengan kualitas yang diinginkan dan memberikan dasar untuk pemilihan suhu dan media gas pemanas proses dekomposisi termal.

II. TATA KERJA

Pada penelitian ini, pengamatan dilakukan terhadap tiga senyawa hasil pengendapan larutan uranil nitrat yaitu ammonium diuranat (ADU), uranil peroksida (UPO) dan uranil nitrat heksahidrat (UNH). Ketiga serbuk ini merupakan serbuk awal untuk proses dekomposisi termal. ADU diperoleh dari pengendapan uranil nitrat dengan menggunakan pereaksi NH₄OH yang mengendap pada pH antara 7 dan 8. UPO diperoleh dengan menggunakan pereaksi H₂O₂ dan NH₄OH yang mengendap pada pH antara 1 sampai 3, sedangkan UNH diperoleh dengan cara memanaskan untuk memekatkan larutan uranil nitrat dan UNH mengendap saat pendinginan larutan pekat uranil nitrat tersebut. Masing-masing endapan disaring dan dikeringkan, selanjutnya dianalisis menggunakan XRD untuk identifikasi strukturnya.

Prilaku ketiga serbuk awal selama proses dekomposisi termal diamati menggunakan peralatan *thermogravimetric–differential thermal analysis* (TG-DTA). Pengurangan berat sampel dan eksplorasi panas pada rentang suhu tertentu selama proses peruraian tersebut terekam secara kontinyu dalam

bentuk kurve TG-DTA. Kurva TG-DTA untuk ketiga macam serbuk awal diperoleh untuk proses dekomposisi termal yang dilakukan pada suhu kamar sampai dengan 800 °C dalam media gas N₂, sedangkan dalam media udara dan H₂ hanya untuk serbuk ADU dan UNH. Laju pemanasan yang digunakan tetap yaitu pada 10 °C/menit. Untuk pengamatan struktur hasil dekomposisi termal dalam media udara pada suhu 300 °C, 600 °C dan 800 °C, proses tersebut dilaksanakan dalam tungku kalsinasi reduksi menggunakan parameter proses yang sama. Analisis struktur hasil dekomposisi dilakukan menggunakan *XRD* (*X-Ray Diffractometer*) buatan Rigaku Electric Corporation with Cu-K α radiation. Uji *XRD* untuk produk dekomposisi termal dalam media gas H₂ dilakukan hanya untuk pemanasan pada suhu 800 °C.

Berdasarkan analisis masing-masing kurva TG-DTA dan data difraksi sinar X (*XRD*) dapat diketahui reaksi-reaksi yang terjadi selama proses dekomposisi serta struktur kristal yang terbentuk dari reaksi tersebut. Selain analisis struktur, dilakukan juga pengukuran luas permukaan spesifik serbuk dengan metode BET untuk produk dekomposisi dalam media gas hidrogen yang telah dipanaskan sampai 800 °C. Data hasil pengamatan yang diperoleh diolah untuk mengetahui suhu terjadinya beberapa reaksi selama proses dekomposisi dan pengaruh media gas terhadap suhu tahapan proses dekomposisi tersebut untuk setiap serbuk awal yang diamati.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

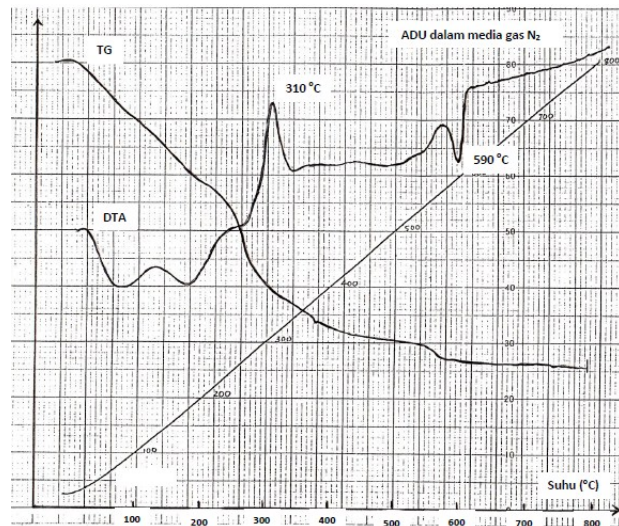
1. Identifikasi Struktur ADU, UNH dan UPO

Hasil analisis struktur menggunakan *XRD* untuk endapan ADU, UPO dan UNH yang telah dikeringkan adalah sebagai berikut: serbuk ADU identik dengan 3UO₃.2NH₃. 4H₂O, serbuk UPO identik dengan UO₄. 2H₂O, dan UNH identik dengan UO₂(NO₃)₂. 6H₂O, masing-masing bersesuaian dengan JCPDS 1977 18-1435, 16-207 dan 27-936.

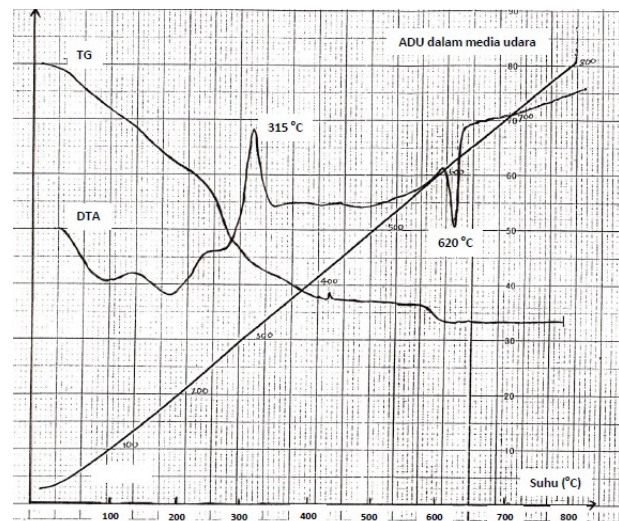
2. Proses Dekomposisi Termal Serbuk Awal

2.1. Dekomposisi Termal serbuk ADU

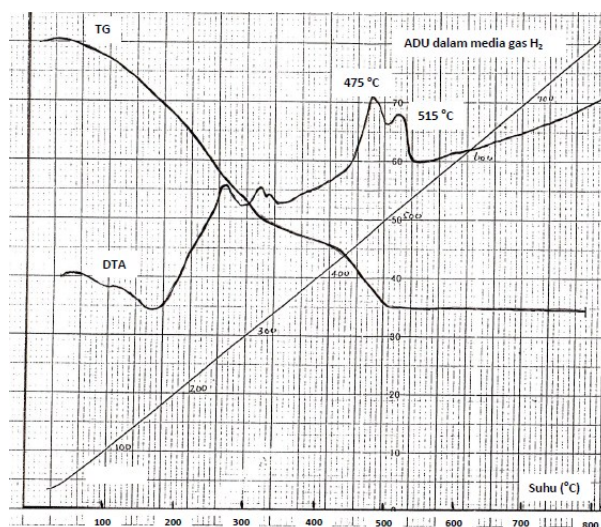
Proses dekomposisi termal serbuk ADU ditampilkan dalam bentuk kurve TG-DTA ditunjukkan pada Gambar 1. Serbuk ADU yang dikalsinasi dalam media gas N₂, media udara dan media gas hidrogen dengan laju pemanasan 10°C/menit, berturut-turut ditampilkan pada Gambar 1., Gambar 2., dan Gambar 3.



Gambar 1. Kurva TG-DTA untuk serbuk ADU dalam media pemanas gas nitrogen.



Gambar 2. Kurva TG-DTA untuk serbuk ADU dalam media pemanas udara.



Gambar 3. Kurva TG-DTA untuk serbuk ADU dalam media pemanas gas hidrogen.

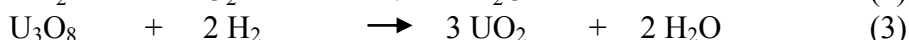
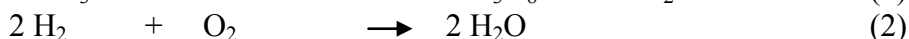
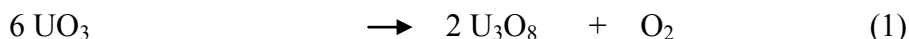
Berdasarkan kurva TG, dekomposisi kontinu teramati pada rentang suhu antara 25 °C sampai sekitar 250 °C dalam media N₂ dan media udara. Pada kurve DTA terlihat serangkaian reaksi endothermis terjadi pada rentang suhu ini dan diperkirakan merupakan proses penghilangan air yang terserap dan air penyusun kristal serbuk ADU. Selanjutnya perilaku eksotermis muncul pada suhu antara 290 °C – 335 °C dengan puncak pada suhu 310 °C dalam aliran N₂. Puncak ini diasumsi merupakan proses eliminasi NH₃ sehingga terbentuk UO₃ hidrat, dan diikuti pengurangan berat secara kontinu karena eliminasi sebagian air dalam UO₃ hidrat. Dalam media udara dengan komposisi 79% N₂ + 21% O₂, perilaku eksotermis tersebut muncul pada rentang suhu yang sedikit lebih tinggi yaitu antara 295 °C – 340 °C dengan puncak pada suhu 315 °C. Data hasil uji XRD untuk serbuk ADU yang dikalsinasi pada tungku kalsinasi dengan media udara pada suhu 300 °C berupa β UO₃ · 2H₂O.

Pada pemanasan setelah suhu tersebut sampai suhu 550 °C di dalam kedua media gas tersebut, kurva TG tidak memperlihatkan perubahan termal. Selanjutnya terjadi reaksi endotermik antara suhu 580 °C – 610 °C yang merupakan proses dekomposisi UO₃ menjadi U₃O₈ dengan puncak pada suhu 590 °C dalam media gas N₂. Dalam media udara hal tersebut terjadi pada rentang suhu 615 °C - 635 °C dan puncak pada suhu 620 °C. Hasil uji XRD untuk dekomposisi termal serbuk ADU dalam tungku kalsinasi dengan media

udara sampai suhu 600 °C dan 800 °C berupa U_3O_8 . Hasil pengukuran dengan metode BET, serbuk U_3O_8 tersebut mempunyai luas muka 5,71 m²/g. Setelah suhu ini terlampaui, kurva tidak memperlihatkan perubahan termal lagi.

Pada proses dekomposisi serbuk ADU dalam H_2 , dari tahap awal sampai dengan pembentukan UO_3 terjadi tahapan proses yang hampir serupa dengan yang terjadi dalam media gas N_2 dan udara. Berdasarkan kurva TG pada Gambar 3., kehilangan berat teramati dimulai dari tahap awal pemanasan serbuk karena eliminasi air yang terserap, air penyusun kristal dan eliminasi NH_3 . Penghilangan air yang terserap oleh serbuk terjadi pada rentang suhu 70 °C – 200 °C, dilanjutkan dengan penghilangan air penyusun kristal sampai suhu 300°C. Proses eliminasi NH_3 terjadi sampai 320 °C dan terbentuk UO_3 hidrat. Selanjutnya dehidrasi UO_3 hidrat terjadi dalam rentang suhu 325–440 °C.

Reduksi UO_3 oleh H_2 dimulai segera setelah proses dehidrasi UO_3 hidrat, dengan munculnya dua puncak reaksi eksotermis pada suhu 475 °C dan 515 °C. Puncak pertama dan kedua diperkirakan adalah reaksi pembentukan U_3O_8 dan UO_2 dengan tahapan sebagai berikut :



Setelah suhu 515 °C sampai dicapai 800 °C , tidak terjadi perubahan lagi pada kurva TG - DTA. Hasil uji XRD untuk serbuk ADU yang dipanasi dalam tungku kalsinasi dengan media gas H_2 sampai suhu 800 °C berupa serbuk UO_2 dengan luas muka 8,24 m²/g.

Berdasarkan kurva TG-DTA pada Gambar 1., Gambar 2., dan Gambar 3. tahapan awal proses dekomposisi serbuk ADU dalam ketiga media gas berlangsung dengan pola dan suhu yang hampir sama. Akhir proses eliminasi NH_3 dan awal pembentukan UO_3 hidrat terjadi pada puncak kurva dengan suhu 310 °C dalam N_2 pada suhu 315 °C dalam udara dan pada suhu 320 °C dalam media gas H_2 . Tetapi proses dekomposisi ADU pada suhu tinggi memberikan tahapan proses yang berbeda. Dalam media N_2 , proses dekomposisi UO_3 menjadi U_3O_8 terjadi melalui reaksi endotermis dengan puncak pada suhu 590 °C . Dalam media udara, puncak reaksi endotermis ini bergeser ke suhu yang lebih tinggi yaitu dengan puncak 620 °C. Hal ini disebabkan kehadiran tekanan parsial oksigen dalam media N_2 sebagaimana komposisi media udara yang

terdiri dari N_2 dan O_2 . Kehadiran tekanan parsial oksigen yang lebih tinggi pada proses dekomposisi amonium uranat membuat puncak kurva reaksi endotermis saat proses reduksi UO_3 menjadi U_3O_8 bergeser ke suhu yang lebih tinggi [6]. Tahapan proses ini dibuktikan dengan cara membandingkan proses dekomposisi dalam media udara dengan komposisi 79% N_2 -21% O_2 dan dalam media oksigen bebas nitrogen [6]. Sama halnya dengan penelitian yang membandingkan proses reduksi UO_3 sebagai hasil dekomposisi AU pada media pemanas dengan berbagai tekanan parsial oksigen yang rendah dan dalam media pemanas argon [4]. Hasil penelitian tersebut memperlihatkan bahwa dalam media udara, reduksi UO_3 menjadi U_3O_8 terjadi pada suhu 650 °C dan dalam media argon dengan tanpa kandungan oksigen sama sekali terjadi pada suhu yang lebih rendah yaitu pada suhu 600 °C [4]. Produk akhir proses dekomposisi termal ADU dalam media N_2 dan udara adalah U_3O_8 sebagaimana ditunjukkan oleh hasil uji XRD pada suhu 600 °C dan 800 °C berupa U_3O_8 .

Dalam media pemanas gas H_2 , karena kemampuan mereduksinya (*reducing capacity*) maka hasil akhir proses dekomposisi adalah UO_2 dan tahapan proses dekomposisi berlangsung pada suhu yang jauh lebih rendah bila dibandingkan dengan penggunaan media gas inert N_2 dan udara [7]. Pada proses dekomposisi ADU disini sebagaimana diperlihatkan kurva TG-DTA pada Gambar 4., Gambar 5., dan Gambar 6, U_3O_8 diperkirakan terbentuk melalui reaksi endotermis dengan puncak pada suhu 590 °C dalam N_2 dan pada suhu 620 °C dalam udara, sedangkan dalam H_2 pada suhu tersebut sudah terbentuk UO_2 dengan puncak eksotermis pada suhu 515 °C sementara U_3O_8 telah terbentuk lebih awal pada suhu yang jauh lebih rendah yaitu pada 475 °C. Walaupun tanpa hasil uji XRD untuk struktur yang terbentuk pada tahapan-tahapan proses dekomposisi ADU dalam media H_2 pada penelitian ini, hal tersebut dapat dikonfirmasi dengan tahapan proses yang terjadi pada dekomposisi termal serbuk AU dan AUC yang dilengkapi data hasil uji XRD. Pada proses dekomposisi termal amonium uranat dalam H_2 , UO_3 tereduksi menjadi UO_2 dalam satu tahapan tunggal yang berlangsung dalam rentang suhu 420 °C -535 °C tanpa produk antara U_3O_8 [4]. Sementara pada proses dekomposisi termal AUC dalam H_2 , UO_3 tereduksi menjadi U_3O_8 dalam rentang suhu 400 °C-450 °C dan U_3O_8 tereduksi menjadi UO_2 pada rentang suhu 450 °C -500 °C [7].

2.2. Dekomposisi Termal UNH

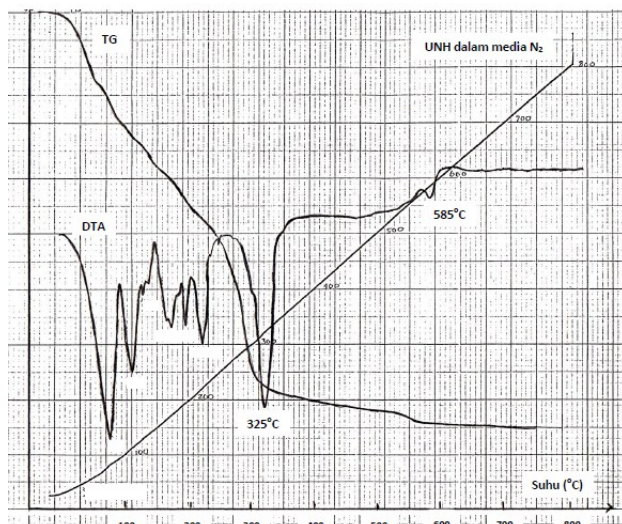
Proses dekomposisi termal serbuk UNH yang ditampilkan dalam bentuk kurva TG-DTA ditunjukkan pada Gambar 4., Gambar 5., dan Gambar 6. Kurva TG-DTA untuk serbuk UNH yang dikalsinasi dalam media udara, gas

N_2 dan gas hidrogen berturut-turut ditampilkan pada Gambar 4., Gambar 5., dan Gambar 6. dengan laju pemanasan $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{menit}$.

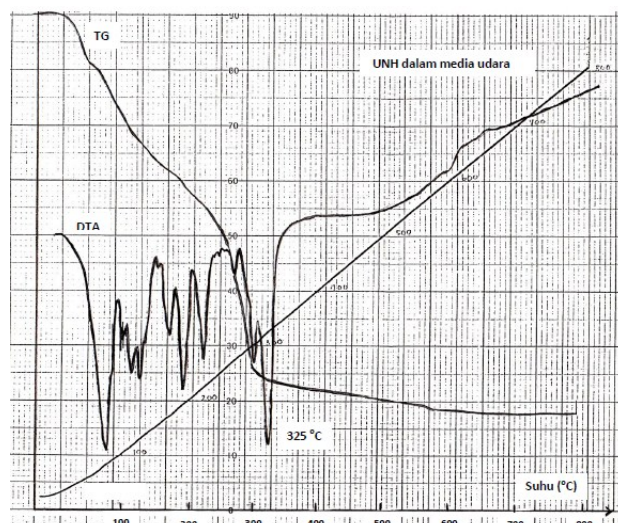
Proses pengurangan berat yang terjadi secara kontinyu dalam media gas N_2 pada Gambar 3 teramati mulai dari suhu kamar sampai $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kurva DTA memperlihatkan serangkaian puncak reaksi endotermis pada rentang suhu tersebut. Puncak-puncak tersebut merupakan proses dehidrasi dari air penyusun kristal. Pada suhu $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ terlihat puncak endotermik yang tajam yang diperkirakan merupakan dekomposisi uranil nitrat dan pembentukan UO_3 dalam pada rentang suhu $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $340\text{ }^{\circ}\text{C}$. Selanjutnya, dekomposisi UO_3 menjadi U_3O_8 diperkirakan terjadi pada rentang suhu $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan puncak endotermik pada suhu 585°C . Setelah suhu ini sampai dicapai suhu $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, kurva tidak memperlihatkan efek termal lebih lanjut pada serbuk yang dipanasi.

Dalam media udara, proses dekomposisi termal UNH memperlihatkan perilaku yang hampir sama dengan yang terjadi dalam media N_2 dan diperlihatkan oleh Gambar 5. Hasil uji XRD untuk dekomposisi termal serbuk UNH yang dipanasi dalam tungku kalsinasi dengan media udara sampai suhu $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ adalah $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dan struktur yang tidak teridentifikasi. Proses peruraian UNH menjadi UO_3 terjadi dengan puncak endotermik pada suhu sekitar $325\text{ }^{\circ}\text{C}$. Setelah suhu tersebut, kurve DTA tidak memperlihatkan puncak yang tajam sampai suhu 800°C . Hasil uji XRD untuk dekomposisi UNH dalam media udara pada suhu $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ adalah U_3O_8 , γUO_3 dan $\gamma' UO_3$, sedangkan untuk pemanasan UNH sampai suhu $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasil proses dekomposisinya adalah U_3O_8 .

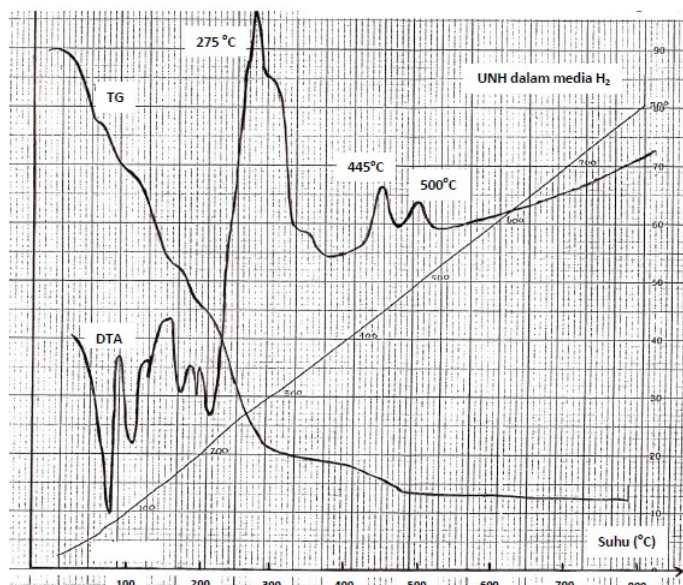
Proses dekomposisi termal UNH yang terjadi dalam media gas H_2 memperlihatkan beberapa perbedaan jika dibandingkan dengan yang terjadi dalam dua media gas sebelumnya sebagaimana diperlihatkan oleh kurva pada Gambar 6. Dalam H_2 , beberapa puncak endotermik yang tajam muncul sampai dicapai suhu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ yang diasumsikan merupakan proses penghilangan air penyusun serbuk UNH.



Gambar 4. Kurva TG-DTA untuk serbuk UNH dalam media pemanas gas nitrogen.



Gambar 5. Kurva TG-DTA untuk serbuk UNH dalam media pemanas udara.



Gambar 6. Kurva TG-DTA untuk serbuk UNH dalam media pemanas gas hidrogen.

Pada pemanasan selanjutnya sebuah puncak eksotermis muncul pada suhu 275 °C yang merupakan dekomposisi Uranil nitrat menjadi UO_3 . Bersamaan dengan itu terjadi reaksi antara gas NO_2 hasil dekomposisi Uranil nitrat dengan gas H_2 yang merupakan reaksi eksotermis dengan persamaan reaksi sebagai berikut :



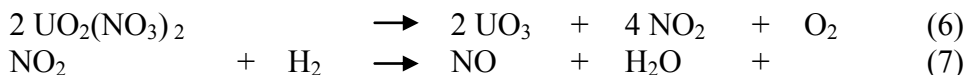
Puncak eksotermis yang lain juga muncul pada suhu 445 °C dan 500 °C yang masing-masing diperkirakan merupakan reduksi UO_3 menjadi U_3O_8 dan U_3O_8 menjadi UO_2 oleh gas H_2 . Setelah suhu tersebut sampai dicapai 800 °C , tidak terjadi perubahan lagi pada kurve TG - DTA. Uji XRD untuk serbuk UNH yang dipanasi dalam tungku kalsinasi dengan media gas H_2 sampai suhu 800 °C memberikan hasil serbuk UO_2 dengan luas muka 7,37 m²/g.

Berdasarkan kurva TG-DTA ditunjukkan pada Gambar 4., Gambar 5., dan Gambar 6., terlihat bahwa tahapan awal proses dekomposisi serbuk UNH

dalam media gas N₂ dan udara berlangsung dengan pola dan suhu yang hampir sama. Tahap awal proses hingga dicapai suhu 250 °C merupakan proses dehidrasi air penyusun kristal. Puncak endotermis yang tajam pada suhu 325 °C baik dalam media N₂ maupun udara diperkirakan merupakan proses dekomposisi uranil nitrat dan pembentukan UO₃. Dari hasil uji XRD untuk dekomposisi termal serbuk UNH yang dipanasi dalam tungku kalsinasi dengan media udara sampai suhu 300 °C adalah UO₂(NO₃)₂·6H₂O dan struktur yang tidak teridentifikasi. Diperkirakan pada suhu 300 °C sebagian dari UO₂(NO₃)₂·6H₂O tereduksi menjadi UO₃ amorph. Melalui puncak endotermik yang tajam pada suhu 325 °C terjadi dekomposisi uranil nitrat dan pembentukan γ UO₃ dan γ' UO₃. Hal ini dikonfirmasi melalui hasil uji XRD untuk produk dekomposisi UNH dalam media udara dalam tungku kalsinasi pada suhu 600 °C berupa γ UO₃, γ' UO₃ dan U₃O₈. Berdasarkan hasil uji XRD ini juga dapat dipastikan bahwa pada rentang suhu tersebut terjadi tahapan proses reduksi UO₃ menjadi U₃O₈ dalam media udara dan proses tersebut belum berakhir pada suhu 600 °C dengan masih tersisanya γ UO₃ dan γ' UO₃ yang menyertai serbuk U₃O₈ tersebut. Namun hal ini tidak didukung oleh kurva DTA untuk dekomposisi UNH dalam media udara karena kurva DTA tersebut tidak memperlihatkan puncak yang tajam setelah suhu 325 °C sampai suhu 800 °C. Dengan demikian berdasarkan kurva DTA tidak dapat diasumsikan bahwa pada rentang suhu tersebut terbentuk U₃O₈. Untuk menjelaskan tahapan proses ini dapat digunakan pendekatan tahapan proses yang terjadi pada kurva TG pada Gambar 4 dan 5. Dalam media N₂, pembentukan U₃O₈ sebagai hasil reduksi UO₃ diperkirakan terjadi pada rentang suhu 570 °C – 600 °C dengan puncak endotermik kurva DTA yang muncul pada suhu 585°C. Berdasarkan kurva TG pada Gambar 4 dan 5, proses penurunan berat sampel pada rentang suhu 565 °C - 605 °C dalam media udara serupa dengan yang terjadi pada rentang suhu 570 °C – 600 °C dalam media N₂. Melalui pendekatan ini diperkirakan pada rentang suhu 565 °C - 605 °C tersebut proses reduksi UO₃ menjadi U₃O₈ berlangsung dalam media udara. Hasil uji XRD untuk produk dekomposisi UNH dalam media udara dalam tungku kalsinasi pada suhu 800°C yang berupa U₃O₈ menginformasikan bahwa tahapan proses reduksi UO₃ menjadi U₃O₈ telah berakhir pada suhu tersebut.

Proses dekomposisi termal UNH yang terjadi dalam media gas H₂ memperlihatkan beberapa perbedaan jika dibandingkan dengan yang terjadi dalam dua media gas sebelumnya. Dalam H₂, tahapan proses dekomposisi Uranil nitrat menjadi UO₃ terjadi pada suhu lebih rendah yaitu melalui puncak eksotermis yang muncul pada suhu 275°C . Demikian pula untuk tahapan

proses reduksi UO_3 menjadi U_3O_8 dan reduksi U_3O_8 menjadi UO_2 yang terjadi melalui puncak eksotermis yang muncul pada suhu 445°C dan 500°C . Bersamaan dengan reaksi pembentukan UO_3 diperkirakan terjadi juga reaksi antara gas NO_2 hasil dekomposisi Uranil nitrat dengan gas H_2 yang merupakan reaksi eksotermis dengan persamaan reaksi sebagai berikut :



Setelah suhu 500°C sampai dicapai 800°C , tidak terjadi perubahan lagi pada kurve TG - DTA. Uji XRD untuk serbuk UNH yang dipanasi dalam tungku kalsinasi dengan media gas H_2 sampai suhu 800°C memberikan hasil serbuk UO_2 dengan luas muka $7,37 \text{ m}^2/\text{g}$.

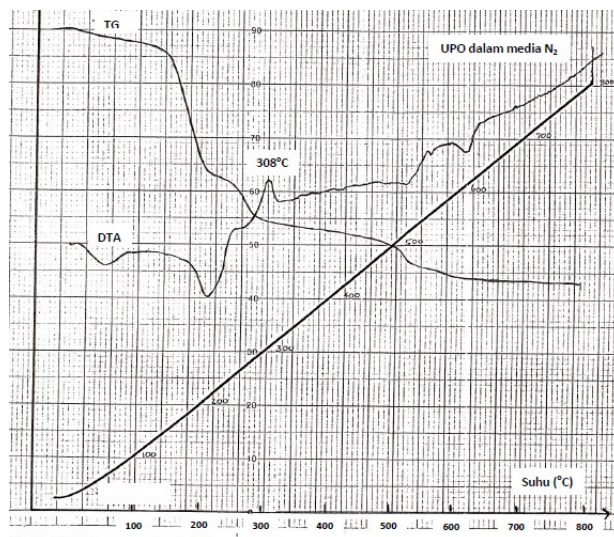
Baik tahapan-tahapan proses maupun struktur hasil proses dekomposisi yang dijelaskan di atas merupakan hasil analisis penelitian ini. Analisis tersebut dilakukan dengan cara membandingkan hasil penelitian ini dengan penelitian lain yang telah mengkonfirmasi struktur yang terbentuk melalui uji XRD [5,8,9-13].

2.3. Dekomposisi Termal UPO

Proses dekomposisi termal serbuk UPO dalam media gas N_2 dapat dilihat pada Gambar 7. Berdasarkan kurva TG tersebut terlihat bahwa dekomposisi terjadi melalui proses eliminasi air yang terserap sampai suhu 130°C - 200°C . Setelah itu UPO terdekomposisi menjadi UO_3 hidrat secara endotermis pada rentang suhu 185°C – 240°C . Puncak eksotermis pada suhu 308°C diperkirakan merupakan dehidrasi UO_3 hidrat menjadi anhidrous UO_3 . Dekomposisi akhir dari serbuk ini adalah reduksi UO_3 menjadi U_3O_8 yang terjadi pada suhu sekitar 590°C - 620°C .

Dalam media udara, proses dekomposisi termal serbuk UPO dilakukan dalam tungku kalsinasi untuk pemanasan dari suhu kamar sampai suhu 300°C , 600°C dan 800°C . Hasil uji XRD untuk dekomposisi termal serbuk UPO yang dipanasi dalam tungku kalsinasi dengan media udara sampai suhu 300°C adalah $\beta \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sedangkan hasil uji XRD serbuk tersebut untuk pemanasan sampai suhu 600°C dan 800°C adalah U_3O_8 .

Proses dekomposisi termal serbuk UPO dalam media H_2 hanya dilakukan dalam tungku kalsinasi sampai suhu 800°C dan hasil uji XRD memberikan hasil serbuk UO_2 dengan luas muka $9,67 \text{ m}^2/\text{g}$.



Gambar 7. Kurva TG-DTA untuk serbuk UPO dalam media pemanas gas nitrogen.

Kurva TG-DTA, Gambar 7. untuk serbuk UPO diperoleh hanya untuk proses dekomposisi termal yang dilakukan pada suhu kamar sampai dengan 800 °C dalam media gas N₂, sedangkan dalam media udara, proses dekomposisi termal serbuk UPO dilakukan dalam tungku kalsinasi untuk pemanasan dari suhu kamar sampai suhu 300 °C, 600 °C dan 800 °C. Agar dapat menjelaskan dan menganalisis data kurva TG-DTA dalam media N₂ dan mengkaitkannya dengan hasil uji XRD untuk struktur produk hasil dekomposisi serbuk UPO dalam media udara maka digunakan hasil penelitian yang telah dilengkapi hasil uji XRD sebagai pembanding ^[14]. Berdasarkan perbandingan tersebut dapat dijelaskan bahwa dalam media gas inert N₂, tahapan proses eliminasi air pada serbuk UPO terjadi pada suhu lebih rendah yaitu 130 °C-200 °C bila dibandingkan serbuk ADU maupun UNH ^[14]. Baik serbuk ADU maupun UNH mengawali proses dekomposisi termal dengan proses penghilangan air yang terserap maupun air penyusun kristal mulai suhu 25°C sampai sekitar 250 °C. Pada rentang suhu 185 °C-240 °C, serbuk UPO diperkirakan terdekomposisi menjadi UO₃ hidrat secara endotermis. Tahap selanjutnya adalah proses pembentukan *unhydrous* UO₃. Puncak eksotermis pada suhu 308 °C diperkirakan merupakan dehidrasi UO₃ hidrat menjadi *unhydrous* UO₃. Hal ini dapat dikonfirmasi dengan hasil uji XRD untuk

dekomposisi termal serbuk UPO yang dipanasi dalam tungku kalsinasi dengan media udara sampai suhu 300 °C yang berupa $\beta\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hasil ini mengindikasikan bahwa pada suhu 300 °C proses dehidrasi UO_3 hidrat menjadi *unhydrous* UO_3 sedang berlangsung. Bila dibandingkan dengan serbuk ADU dan UNH, tahapan proses ini pada serbuk UPO terjadi sedikit lebih awal. Untuk serbuk ADU, proses pembentukan $\beta\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ terjadi dengan puncak eksotermik pada 310 °C, sedangkan UNH dengan puncak endotermik pada 325 °C, yang merupakan proses pembentukan $\gamma \text{UO}_3 + \gamma'\text{-UO}_3$

Produk akhir proses dekomposisi dalam media N_2 adalah U_3O_8 , hal ini berlaku untuk ketiga macam serbuk awal yang diamati. Hasil uji XRD serbuk UPO untuk pemanasan sampai suhu 600 °C dan 800 °C adalah U_3O_8 . Dalam media N_2 diperkirakan proses reduksi UO_3 menjadi U_3O_8 terjadi dengan reaksi endotermik pada rentang suhu 590 °C-620 °C untuk serbuk UPO, sedangkan serbuk ADU dengan puncak endotermis pada suhu 590 °C dan UNH pada suhu 585 °C. Dari uraian ini terlihat bahwa pada proses reduksi UO_3 menjadi U_3O_8 yang terjadi dalam media N_2 untuk ketiga serbuk awal ini tidak memberikan beda suhu yang signifikan.

Proses dekomposisi termal serbuk UPO dalam media H_2 hanya dilakukan dalam tungku kalsinasi sampai suhu 800 °C dan hasil uji XRD pada suhu tersebut memberikan hasil serbuk UO_2 dengan luas muka 9,67 m²/g. Dengan demikian tanpa adanya kurva TG-DTA maka dalam penelitian ini tahapan-tahapan proses dekomposisi termal serbuk UPO dalam media H_2 tidak dapat dijelaskan.

2.4. Luas Muka Serbuk Hasil Dekomposisi Dalam Media H_2

Sebagaimana telah diuraikan diatas bahwa produk akhir dari proses dekomposisi ketiga serbuk umpan dalam media gas H_2 adalah serbuk UO_2 dengan luas muka tertentu. Data kurva TG-DTA serbuk ADU dan UNH memperlihatkan bahwa proses dekomposisi termal kedua serbuk tersebut dalam media gas H_2 berlangsung lebih cepat dibandingkan dengan dalam dua media pemanas lainnya. Walaupun hal ini belum terbukti untuk serbuk UPO tetapi hasil uji XRD dan luas muka spesifik ketiga serbuk pada pemanasan sampai 800°C dalam media gas ini telah diperoleh. Hasil uji XRD untuk serbuk ADU yang dipanasi dalam tungku kalsinasi dengan media gas ini sampai suhu 800 °C yaitu serbuk UO_2 dengan luas muka 8,24 m²/g, serbuk UNH dengan luas muka 7,37 m²/g, dan serbuk UPO dengan luas muka 9,67 m²/g. Menurut Hass, serbuk UO_2 yang baik mempunyai luas muka 6 ± 4 m²/g yang akan

berpengaruh pada perilaku serbuk selama proses peletisasi ^[1]. Beberapa teori menyatakan tentang korelasi antara ukuran serbuk dan luas muka serbuk dan kaitannya dengan perilaku serbuk tersebut selama proses peletisasi. Teori tersebut menyatakan semakin kecil ukuran serbuk maka luas muka spesifik serbuk makin tinggi tanpa informasi tentang bentuk serbuk dan distribusi ukuran serbuk. Serbuk halus akan menurunkan sifat mampu tekan dan mampu kompak dari serbuk karena adanya friksi antar partikel yang cukup besar. Sementara teori lain menyatakan bahwa bentuk serbuk dan distribusi ukuran serbuk tertentu akan memberikan sifat mampu tekan dan mampu kompak serbuk yang lebih baik. Dari data diatas terlihat bahwa ukuran serbuk UO_2 dengan urutan paling halus berturut-turut serbuk UO_2 dari hasil dekomposisi serbuk UPO, ADU dan UNH. Serbuk UO_2 yang paling mendekati persyaratan serbuk yang baik pada penelitian ini adalah yang berasal dari dekomposisi serbuk UNH. Hal ini memerlukan pembuktian lebih lanjut untuk korelasi luas muka, ukuran serbuk, bentuk serbuk dan distribusi ukuran serbuk serta kaitannya dengan perilaku serbuk tersebut selama proses peletisasi. Dari data dan analisis tersebut selanjutnya dapat diperoleh dasar dalam penentuan serbuk dengan kualitas yang baik dan proses dekomposisi yang berlangsung dalam waktu yang lebih singkat.

IV. KESIMPULAN

Proses dekomposisi termal serbuk ADU, UNH dan UPO dapat berlangsung lebih cepat apabila dilangsungkan dalam media pemanas gas H_2 . Berdasarkan kurve TG-DTA dalam media H_2 untuk serbuk ADU dan UNH dan hasil uji nya maka serbuk awal yang mempunyai keaktifan yang paling tinggi adalah serbuk UNH yang ditandai dengan tahapan-tahapan proses dekomposisi serbuk tersebut yang berlangsung pada suhu lebih rendah dibanding serbuk lainnya.

V. DAFTAR PUSTAKA

1. Haas, P.A. (1988, June) , *A Comparison of Processes for The Conversion of Uranyl Nitrate into Ceramic-Grade UO_2* , Nuclear Technology, 81,393-406,
2. El-Fekey, S.A., Rofail, N.H., M.A. Khill, M.A. (1983), *The Thermal Decomposition of Ammonium Uranates Precipitated from Sulphate and Nitrate Media By Urea*, Thermo chimica Acta, 67, 137- 146, Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V.,.

3. Woolfrey, J.J. (1978) , *The Preparation of UO_2 Powder: Effect of Ammonium Uranate Properties* , Journal of Nuclear Materials, 74, 123-131.
4. Spacu, P. and Cismaru, G.I. (1972), *Behavior of Uranium Compound on Heating Thermal Decomposition of Ammonium Uranates*, Revue Roumaine de Chimie , 17(6), 947-959 .
5. Ondrejcin, R.S. and Garret,T.P. (1961), Jr. , *The Thermal Decomposition of Anhydrous Uranyl nitrate and Uranyl Nitrate Dihydrate*, J. Phys. Chem. 654, 70 -473.
6. Gadalla, A.M., Bishay, A.M. and Zayed, Z.M., (1983) *Dissociation Mechanism for Ammonium Uranate*, Thermochemica Acta, 62, 217-220, Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company.
7. Halldahl, L. and Nygren, M. (1986), *Thermal Analysis Studies of The Reactions Occurring During The Decomposition of Ammonium Uranyl Carbonate in Different Atmospheres*, Journal of Nuclear Materials 138, 99-106 North-Holland, Amsterdam.
8. Lodding,W. and Ojamaa, L. (1965), *Dehydration and Thermal Decomposition of Uranyl Nitrates in The Presence of Steam*, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1261-1268, Northern Ireland , Pergamon Press Ltd.
9. Wamoto, K. (1964), *Thermal Decomposition of Uranyl Nitrate Hexahydrate in The Presence of Graphite*, Journal of Nuclear Technology, 1(4), 13-119.
10. Kalekar, B.B. et al (2000)., *Thermal And X-ray Diffraction Studies On The Phase Equilibria In The System $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - $NaNO_3$* , Journal of Nuclear Materials 279 245-252, Amsterdam, North-Holland.
11. Kalekar, B.K., Rajagopalan, K.V., RAVINDRAN, P.V. (2009), *Decomposition And Multiphase Reactions In The System $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Ni(NO_3) $_2 \cdot 6H_2O$ At Elevated Temperatures*, Journal of Nuclear Materials 393, 497–503, Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company.
12. Kalekar, B.B., Rajagopalan, K.V., Ravindran, P.V. (2010), *Room Temperature Reaction Between Uranyl Nitrate Hexahydrate And Rubidium Nitrate And Polymerisation During Denitration Of Rubidium Uranyl Nitrate At Elevated Temperatures*, Thermochemica Acta 507–508, 21–26, Amsterdam , Elsevier Scientific Publishing Company.
13. Dash, S., Kamruddin, M. , Bera, S. , Ajikumar, P.K. , TYAGI, A.K, Narasimhan,S.V , Baldev R.A.J. (1999), *Temperature Programmed*

- Decomposition Of Uranyl Nitrate Hexahydrate*, Journal of Nuclear Materials 264, 271-282, Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company.
14. Sato, T. (1961, January), *Thermal Decomposition of Uranium Peroxide Hydrate* , Naturwissenschaften, 48, (22), 693.